

0716282-1

На правах рукописи

САФИН АДЕЛЬ ГАББАСОВИЧ

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-АКРИЛАМИДО-2-
МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ В РАЗЛИЧНЫХ
СРЕДАХ

02. 00. 06 - Химия высокомолекулярных соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

г. Казань 2000 г.

Работа выполнена на кафедре технологии пластических масс
Казанского государственного технологического университета.

Научный руководитель: - доктор химических наук,
профессор В.Ф. Куренков

Официальные оппоненты: - доктор химических наук,
профессор В.В. Михеев
- кандидат химических наук
С.В. Шулындин

Ведущая организация: - Саратовский филиал Научно-
исследовательского института
химии и технологии полимеров
им. В.А.Каргина

Защита диссертации состоится «14» июня 2000 года в
10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 063.37.01 в Казанском
государственном технологическом университете по адресу: 420015,
г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского ГТУ.
Автореферат разослан «16» мая 2000 года.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000947785

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук

Н.А. Охотина

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Водорастворимые полимеры и сополимеры на основе 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (Н-АМС) и её солей имеют высокую гидролитическую стойкость, устойчивость к высаждению солями двухвалентных металлов, термическую стабильность, растворимость в воде, смазывающие, флокулирующие, структурообразующие и загущающие свойства. Обладая комплексом полезных свойств полимеры и сополимеры на основе Н-АМС и её солей находят применение в качестве флокулянтов, дисперсантов, антистатиков, многоцелевых добавок для топлив и масел, в производстве текстиля и бумаги, в медицине и др.

В связи с большой практической значимостью рассматриваемых полимеров представляются актуальными исследования перспективных и малоизученных методов их получения – радикальной полимеризацией в водных растворах и обратных эмульсиях. При этом обеспечивается получение высокомолекулярных полимеров при использовании концентрированных растворов мономера, а в случае обратных эмульсий также обеспечивается легкое удаление выделяющегося при полимеризации тепла, проведение реакции в маловязких средах и получение латексов, которые легко концентрируются путем азеотропной дистилляции и хорошо растворяются в воде.

Как показано в работах В.А.Кабанова и Д.А.Топчиева при (со)полимеризации слабых неперелых электролитов и в работах В.Ф.Куренкова и В.А.Мягченкова при (со)полимеризации сильных неперелых электролитов закономерности синтеза полиэлектролитов не могут быть описаны классической теорией, не учитывающей влияние среды на состояние ионных групп мономеров и полимеров. Поэтому необычные закономерности полимеризации ионных мономеров также обуславливают актуальность изучения радикальной полимеризации Н-АМС и её солей в различных средах.

Целью данной работы было изучение основных закономерностей радикальной полимеризации Н-АМС и ее одно- и двухвалентных солей в водных и водно-солевых растворах и обратных эмульсиях с учетом специфических особенностей состояния ионных групп мономеров и полимеров в исследуемых средах, а также определение возможности осуществления управляемого синтеза сильных полиэлектролитов при варьировании параметров реакционной системы.

Для достижения данной цели были поставлены следующие основные задачи:

изучить кинетические закономерности радикальной полимеризации Н-АМС и ее солей в водных растворах, оценить влияние ионной силы раствора, а также природы катиона на полимеризацию одно- и двухвалентных солей Н-АМС в водно-солевых средах;

- изучить кинетические закономерности полимеризации Н-АМС и ее солей в обратных эмульсиях, определить коллоидные характеристики водно-гептановых эмульсий при полимеризации солей Н-АМС;
- изучить флокулирующие и термические свойства полимеров Н-АМС и ее одно- и двухвалентных солей;

Научная новизна. Впервые изучены основные закономерности радикальной полимеризации Н-АМС и ее одно- и двухвалентных солей в водных и водно-солевых растворах и обратных эмульсиях. С учетом специфических особенностей состояния ионогенных групп мономеров и полимеров в исследуемых средах, определяющих характер электростатических взаимодействий реагирующих частиц в реакционной среде.

В результате установлена возможность получения полимеров с регулируемыми молекулярными характеристиками.

Установлено влияние ионной силы растворов и природы катиона у солей Н-АМС на радикальную полимеризацию в различных средах.

Впервые показаны термические и флокулирующие свойства одно- и двухвалентных солей Н-АМС и установлена взаимосвязь исследованных свойств полимеров от природы катиона.

Практическая ценность. Установлена возможность получения высокомолекулярных полимеров Н-АМС и ее солей с заданными характеристиками путем варьирования условий процесса радикальной полимеризации в водных и водно-солевых растворах, а также в обратных эмульсиях. Установлена высокая термическая стойкость поли-2-криламидо-2-метилпропансульфокислоты (Н-ПАМС) и ее солей, что предопределяет возможность применения полимеров при повышенных температурах. Выявлена высокая флокулирующая активность Н-ПАМС и ее солей, что позволяет использовать данные полимеры как эффективные флокулянты для разделения минеральных суспензий, а также для очистки природных вод.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 статей и 7 тезисов докладов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на: - научной сессии, посвященной памяти проф. И.М.Шермергорна, КГТУ, г. Казань, 1997 г.; - XXX и XXXI студенческих научных конференциях, ЧувГУ, г.Чебоксары 1996 и 1997 г.г.; - восьмой и девятой международных конференциях молодых ученых, КГТУ, г. Казань - 1996 и 1998 г.г.; - XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, г.Москва - 1998 г.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 149 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 87 наименований и списка публикаций автора. Диссертация включает 31 таблицу и 53 рисунка.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
им. Н. И. Лебачевского
Казанского гос. университета

В первой главе (литературный обзор) рассмотрены наиболее значимые работы по (со)полимеризации Н-АМС и ее солей в различных средах, а также свойства образующихся (со)полимеров.

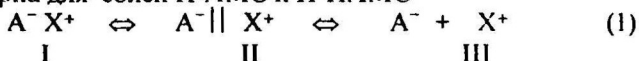
Во второй главе (результаты и их обсуждение) изложены результаты собственных исследований автора.

В третьей главе (экспериментальная часть) приведены характеристики исходных веществ, методика полимеризации и описаны методы анализа.

Влияние ионной силы раствора и природы катиона на полимеризацию солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в водно-солевых средах

Сульфонатные группы солей АМС и их макрорадикалов полностью ионизованы в водных растворах и поэтому поведение их при радикальной полимеризации невозможно объяснить без учета специфики внутри- и межмолекулярных взаимодействий в реакционной среде.

Как известно при радикальной полимеризации ионогенных мономеров реакционная среда оказывает влияние не только на распределение электронной плотности на винильной группе, но и состояние ионогенных групп. Рассмотрим упрощенную схему ионизационного равновесия ионогенных групп в растворах солей, которая характерна для солей Н-АМС и Н-ПАМС



где A^- – анион мономера или макрорадикала ; X^+ – катион ; I, II и III – соответственно контактные, разделенные растворителем ионные пары и свободные ионы. Приведенным на схеме (1) состояниям ионогенных групп I - III свойственен различный характер электростатических взаимодействий в актах роста и обрыва цепей, что отражается на реакционной способности мономеров и макрорадикалов.

На ионизационное равновесие (1) влияет диссоциирующая и сольватирующая способность реакционной среды, природа макроионов и противоионов, концентрация мономера, полимера и добавок предельных электролитов, изменение температуры, а также конверсии в ходе полимеризации. Процесс полимеризации осложняется участием различных форм ионогенных групп (I - III), что обуславливает многокомпонентность процесса. Другим осложняющим фактором при полимеризации ионогенных мономеров в ионизирующих средах является непостоянство ионной силы раствора. Среди различных факторов, влияющих на ионизационное равновесие (1), существенна роль ионной силы растворов (μ) и природы катионов (X^+).

Полимеризацию солей Н-АМС проводили в водных растворах при 50°C в присутствии иницилирующей системы пероксосульфат калия (ПК) - дисульфит натрия (ДН). Учитывая эффективность ее использования

системы ПК—ДН в щелочных средах, полимеризацию осуществляли при $pH=9$ и постоянстве молярного отношения $ПК:ДН=1:1$, $ДН=7.4 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$. Это обеспечивало постоянство скорости инициирования при изменении концентрации мономеров и добавок низкомолекулярных солей. Полимеризация всех солей АМС осуществлялась в гомогенных условиях и спонтанная полимеризация не наблюдалась.

Кинетика полимеризации изучена dilatометрическим методом.

Отмечено, что значения начальной скорости полимеризации ($\%_0$) и средневязкостной молекулярной массы (\bar{M}_η) при фиксированных концентрациях мономеров изменяются в ряду $Li-AMC < Na-AMC < K-AMC$. Установлено увеличение порядка реакции по мономеру (α) в области высоких концентраций мономера и при переходе от воды к водным растворам KCL, что связано с увеличением вязкости раствора вследствие увеличения содержания полимера в реакционной смеси.

Зафиксированное изменение $\%_0$ от природы противоиона объясняется увеличением степени связывания противоионов полисульфонат-анионами с уменьшением радиуса гидратированных ионов (r). Поэтому в ряду $Li^+ > Na^+ > K^+$ должны уменьшаться электростатические отталкивания между одноименно заряженными мономерами и макрорадикалами в актах роста и обрыва цепей, т.е. увеличиваться константа скорости роста (k_p) и константа скорости обрыва (k_o) цепи. Наблюдаемое увеличение отношения $k_p / k_o^{1/2}$ в ряду $Li-AMC < Na-AMC < K-AMC$ вызвано преобладающим увеличением k_p , что подтверждается увеличением значений \bar{M}_η (табл.1).

На процесс полимеризации солей Н-АМС в водных растворах влияло также изменение ионной силы растворов (μ). Увеличение μ смещает ионизационное равновесие влево, что сказывается на уменьшении электростатического отталкивания заряженных мономеров и макрорадикалов в актах роста цепи, что способствует увеличению k_p и $\%_0$. На рис.1 приведена зависимость относительной скорости полимеризации Li-, Na- и K-АМС от радиуса гидратированных катионов (r) при различных μ . Рассматриваемая зависимость наиболее выражена при малых μ (кривая 1), а при больших μ влияние r на $\%_0$ существенно ослабляется (кривая 2). Последнее обстоятельство является следствием стабилизации реакционной способности солей Н-АМС в результате ослабления электростатических взаимодействий между экранированными противоионами ионогенными группами мономеров и макрорадикалов.

Таблица 1. Параметры полимеризации К-, Na- и Li-солей АМС в воде и водно-солевых растворах $[PK]=[ДН]=7.4 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$, 50°C

| Мономер | [M] | Добавленная соль | $v_0 \cdot 10^5$, (моль \cdot л $^{-1}$ с $^{-1}$) | $k_n \cdot 10^3$, л $^{0.5}$ / (моль $^{0.5}$ с $^{0.5}$) | $r \cdot 10^{10}$, (м) | $\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$ |
|---------|-----|--|---|--|----------------------------|---------------------------|
| | | моль \cdot л $^{-1}$ | | | | |
| К-АМС | 0.4 | - | 1.50 | 5.7 | 2.55 | 7.4 |
| | 0.4 | [KCL]=0.5 | 2.46 | - | - | - |
| | 0.4 | [KCL]=2.5 | 4.04 | - | - | - |
| Na-АМС | 0.4 | - | 1.23 | 3.3 | 3.52 | 6.1 |
| | 0.4 | [NaCL]=0.5 | 1.46 | - | - | - |
| | 0.4 | [KCL]=2.5 | 3.50 | - | - | - |
| Li-АМС | 0.4 | - | 0.80 | 1.6 | 4.65 | 5.4 |
| | 0.4 | [Li ₂ CO ₃]=0.5 | 1.20 | - | - | - |
| | 0.4 | [KCL]=2.5 | 3.30 | - | - | - |

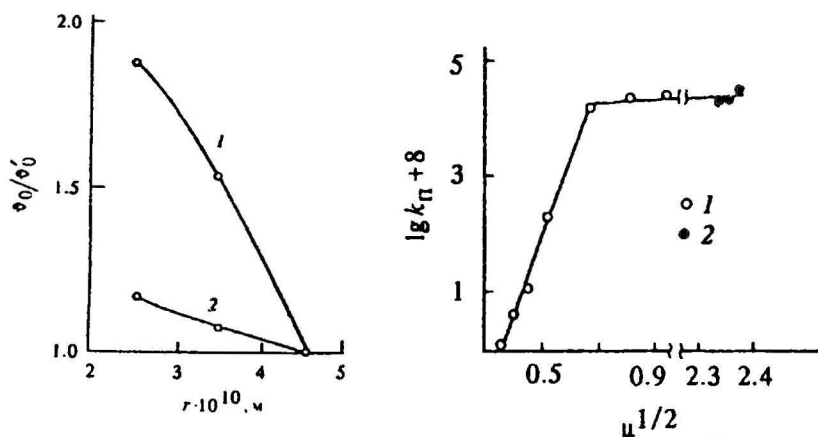


Рис. 1. Зависимость относительной скорости полимеризации К-, Li- и Na-АМС в воде (1) и 4 моль \cdot л $^{-1}$ KCL (2) от радиуса гидратированных катионов r (м).

$[M]=0.4$ моль \cdot л $^{-1}$, $[PK]=[ДН]=7.4 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$, 50°C. v_0^0 - для Li-АМС (моль \cdot л $^{-1}$ с $^{-1}$) : 1 - $0.8 \cdot 10^5$, 2 - $4.1 \cdot 10^5$.

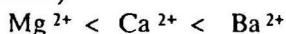
Рис. 2. Зависимость k_n от ионной силы $\mu^{1/2}$ при полимеризации Na-АМС в воде (1) и в 5 М растворе NaCL (2) при 50°C. $[ДН]=[PK]=7.39 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$.

На рис.2 показано изменение k_p от μ , которое отнесено к изменению конформации макромолекул, что подтверждается данными вязкостных измерений (см. рис.3). При малых μ неизоинность процесса обуславливает полиэлектролитный характер зависимости $\eta_{уд}/C=f(C)$ (рис. 3. кривая 1), который объясняется увеличением размеров макромолекулярных клубков с уменьшением μ . В области больших μ уменьшаются электростатические отталкивания между экранированными противоионами ионогенными группами макромолекул, стабилизируется конформационное состояние макрорадикалов и реакционная способность ионогенного мономера, что приводит к постоянству значений k_p и k_0 и, следовательно, $k_p/k_0^{1/2}$ (рис. 3.).

Кинетические исследования полимеризации двухвалентных солей Н-АМС показали, что при фиксированных концентрациях мономеров и в отсутствие добавок электролитов значения ν_0 изменяются в ряду



Как и при исследовании полимеризации одновалентных солей Н-АМС это обусловлено возрастанием константы скорости полимеризации (k_p) в результате увеличения отношения констант $k_p/k_0^{1/2}$ при постоянном значении константы скорости распада ($k_{расп} = \text{const}$). В данном случае в растворах солей связывание катионов полисульфонат-анионами возрастает с увеличением ионного радиуса катиона в последовательности (табл.2)



Поэтому увеличение r должно было уменьшать электростатические отталкивания между одноименно заряженными частицами в актах роста и обрыва цепей и увеличивать k_p и k_0 . Превалирующее возрастание k_p и являлось причиной увеличения отношения $k_p/k_0^{1/2}$ в ряду

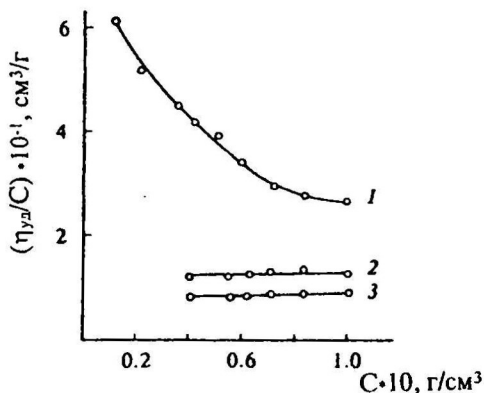
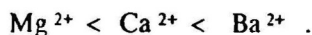


Рис. 3 Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/C$ от концентрации (C) Na-ПАМС с $\bar{M}\eta=0.89$. 10^5 при 25°C .
1 - вода; 2 - 0.2 М Na-АМС; 3 - 0.2 М NaCl.

Таблица 2. Параметры полимеризации Ва-, Са- и Мг- солей Н-АМС в воде

и водно-солевых растворах

| Мономер | [М], моль/л | Соль (2.5 моль/л) | $\nu_0 \cdot 10^4$, моль/л·с | Радиус катиона $r \cdot 10^{10}$, (м) | $k \cdot 10^2$, $\text{л}^{0.5}/$ $(\text{моль}^{0.5} \cdot \text{с}^{0.5})$ |
|---------|----------------|----------------------|----------------------------------|--|---|
| Ва-АМС | 0.20 | - | 0.36 | 1.42 | 5.8 |
| | 0.25 | - | 2.30 | | |
| | 0.25 | BaCl ₂ | 4.76 | | |
| | 0.37 | - | 6.40 | | |
| | 0.37 | BaCl ₂ | 9.70 | | |
| Са-АМС | 0.20 | - | 0.32 | 1.00 | 5.5 |
| | 0.25 | - | 2.16 | | |
| | 0.25 | CaCl ₂ | 4.35 | | |
| | 0.37 | - | 5.00 | | |
| | 0.37 | CaCl ₂ | 9.70 | | |
| Мг-АМС | 0.20 | - | 0.26 | 0.72 | 4.2 |
| | 0.25 | - | 1.66 | | |
| | 0.25 | MgCl ₂ | 4.75 | | |
| | 0.37 | - | 2.00 | | |
| | 0.37 | MgCl ₂ | 10.00 | | |

Установленное для Ва-, Са- и Мг-АМС влияние r на ν_0 согласуется с данными для Li-, Na- и К-АМС, что подтверждает общность характера влияния r на реакционную способность сильных неперелых электролитов кислотного характера при радикальной полимеризации.

Полимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты и её солей в обратных эмульсиях

Полимеризацию проводили при 60°C в концентрированных водных растворах мономеров ([М] = 10-30% при рН 9 в присутствии иницирующей системы ПК=ДН), которые диспергировали механическим перемешиванием в 2%-ном гептановом растворе эмульгатора (Э) типа «вода в масле» сорбитана-С с ГЛБ = 4.7 (соотношение водной и гептановой фаз равно 1:4) с образованием эмульсии со средним размером частиц 182 нм. Использование сорбитана-С обеспечивало создание стабильных обратных эмульсий и этот тип эмульсий не изменялся в ходе полимеризации.

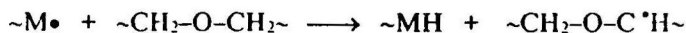
Зафиксировано небольшое различие в средних размерах частиц исходной эмульсии и латекса, что свидетельствовало о протекании полимеризации в присутствии водорастворимой иницирующей системы ПК-ДН - в водном растворе мономера. Протеканием полимеризации в

гептановой фазе можно пренебречь ввиду очень низкой растворимости мономера в гептане ($< 0.1\%$ при температуре кипения гептана 98°C), а также небольшой его коллоидной растворимости, которая характерна полярным мономерам.

Кинетические измерения выполняли в дилатометрах, снабженных магнитными мешалками. Из рис.4 видно, что зависимость $v_0 = f([\text{Э}])$ является экстремальной (кривая 1) и хорошо согласуется с характером изменения \bar{M}_n . Увеличение v_0 с ростом концентрации эмульгатора (восходящая ветвь кривой 1) очевидно связано с усилением взаимодействий инициатора ПК с молекулами эмульгатора по схеме



Увеличение \bar{M}_n с ростом концентрации эмульгатора (восходящая ветвь кривой 2) могло быть следствием уменьшения числа активных центров полимеризации по причине рекомбинации радикалов, образовавшихся при распаде инициатора и образовавшихся в результате передачи цепи на молекулы эмульгатора. Наблюдаемое на рис. 4 уменьшение v_0 и \bar{M}_n (нисходящие ветви кривых 1 и 2). Является следствием увеличения адсорбционной насыщенности эмульсионных слоёв на границе раздела фаз, что могло усиливать влияние реакций передачи цепи на молекулы эмульгатора по схеме



По данным рис.4 была определена оптимальная величина $[\text{Э}] = 4\%$, при которой достигаются наибольшие значения v_0 и \bar{M}_n .

Из табл.3 следует, что с увеличением концентрации инициатора значения v_0 и выхода полимера возрастают, а \bar{M}_n уменьшается. Полученные данные отвечают общим закономерностям радикальной полимеризации.

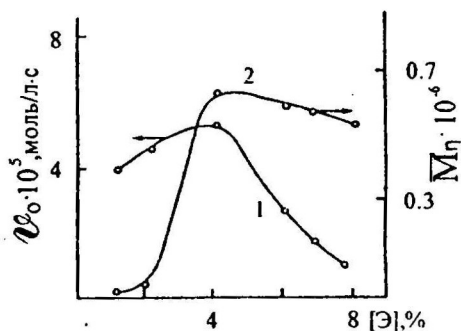


Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации Na-АМС v_0 (1) и \bar{M}_n (2) от концентрации эмульгатора.
 $[\text{Na-АМС}] = 0,965 \text{ моль/л}$, $[\text{Э}] = 4\%$.

Таблица 3. Параметры инверсионной эмульсионной полимеризации Na-АМС при различных концентрациях инициатора ПК

| [ПК] | | $\omega_0 \cdot 10^4$, моль/л·с | Выход (%) | [η], см ³ /г | $M_n \cdot 10^{-5}$ |
|------|--------|-------------------------------------|--------------|-----------------------------------|---------------------|
| % | моль/л | | | | |
| 0.29 | 0.0086 | 0.62 | 51 | 121 | 5.0 |
| 0.32 | 0.0117 | 0.77 | 63 | 52 | 2.0 |
| 0.40 | 0.0148 | 0.87 | 74 | 43 | 1.0 |
| 0.46 | 0.0172 | 1.09 | 84 | 11 | 0.3 |

Было также установлено, что при фиксированной концентрации мономеров и в отсутствие добавок предельных солей значения ω_0 и выхода полимера при полимеризации в эмульсиях возрастают в ряду $H^+ < Li^+ < Na^+ < K^+$.

При введении низкомолекулярных электролитов происходило увеличение значения ω_0 для всех солей Н-АМС. Аналогичное влияние природы катионов было зафиксировано и при полимеризации солей Н-АМС в водных растворах, что свидетельствует об общности закономерностей полимеризации солей Н-АМС в обратных эмульсиях и в водных растворах.

Таблица 4. Параметры полимеризации Н-АМС и её солей в обратных эмульсиях

| Мономер | [М] (моль/л) | [Добавленная соль] (моль/л) | $\omega_0 \cdot 10^4$ (моль/л·с) | Выход (%) |
|---------|-----------------|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------|
| Н-АМС | 0.872 | | 0.14 | 41 |
| Li-АМС | 0.872 | | 0.49 | 46 |
| | 0.872 | $[Li_2CO_3] = 1$ | 0.89 | — |
| Na-АМС | 0.872 | | 0.61 | 54 |
| | 0.872 | $[NaCl] = 1$ | 0.77 | — |
| K-АМС | 0.872 | | 0.71 | 84 |
| | 0.872 | $KCl] = 1$ | 0.81 | — |

$[ПК] = 0.0172 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[ДН] = 0.0061 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

Некоторые свойства полученных полимеров

Термические свойства полимеров

С целью определения влияния температуры на полимеры при хранении и эксплуатации, в данной работе было охарактеризовано

термическое поведение Н-ПАМС и ее одновалентных (Li, Na, K) и двухвалентных (Mg, Ca, Ba) солей в интервале 20-500°C при помощи методов термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА). Результаты приведены в таблице 5. При нагреве всех полимерных образцов, начиная с 40-50°C, происходит постепенное увеличение потери массы, которое заканчивается у Н-ПАМС при 120°C и затем незначительно изменяется до 180°C. Потери массы на первой стадии разложения у полимерных солей являются существенно меньшими по сравнению с Н-ПАМС и заканчиваются при ~150°C, а далее мало изменяются. Эта область стабилизации потерь массы у полимерных солей более широкая по сравнению с Н-ПАМС и простирается до 325, 340 и 345°C соответственно для солей K, Na и Li. Очевидно, наблюдаемая на первой стадии деструкция является результатом удаления влаги и летучих примесей, а также дополнительного выделения аммония вследствие протекания реакции имидизации. Последнее предположение подтверждается идентификацией продуктов термического разложения полиакриламида (ПАА) в температурном интервале 220-335°C.

Согласно данным ДТА и ТГ, дальнейшее повышение температуры приводит к интенсификации термической и возможной в среде воздуха термоокислительной деструкции исследуемых полимеров. Эти деструктивные процессы у Н-ПАМС охватывают области 180-305°C, что

Таблица 5. Поведение полимеров при термической деструкции

| Полимер | Область деструкции | Температурный интервал, °C | Потери массы Δm , % |
|---------|--------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Н-ПАМС | 1 | 45-180 | 34 |
| | 2 | 180-305 | 100 |
| Na-ПАМС | 1 | 40-340 | 25 |
| | 2 | 340-500 | 69 |
| K-ПАМС | 1 | 40-325 | 27 |
| | 2 | 325-500 | 74 |
| Li-ПАМС | 1 | 40-345 | 26 |
| | 2 | 345-500 | 72 |
| Mg-ПАМС | 1 | 40-360 | 26 |
| | 2 | 360-500 | 69 |
| Ca-ПАМС | 1 | 40-325 | 20 |
| | 2 | 325-500 | 55 |
| Ba-ПАМС | 1 | 40-330 | 15 |
| | 2 | 330-500 | 46 |
| ПАА | 1 | 220-335 | 23.2 |
| | 2 | 335-400 | 48.6 |

согласуется с литературными данными. Для полимерных солей наиболее существенная деструкция наблюдается в интервале 325-355°C (для К-ПАМС), 340-350°C (для Na-ПАМС) и 345-360°C (для Li-ПАМС). Можно допустить, что в указанных температурных областях протекает деструкция основных цепей и имидных циклов, образовавшихся на предшествующей стадии деструкции. Выше верхних границ температурных интервалов деструкции скорость потери массы полимеров существенно уменьшается и сохраняется неизменной до 500°C. При достижении 500°C у всех полимеров образуется углеродистый порошок. Двухвалентные соли полимеров в отличие от одновалентных солей (несмотря на меньшее значение M_n у двухвалентных солей) характеризуются сравнительно меньшими потерями массы на всех стадиях деструкции и поэтому обладают более высокой термостабильностью. Очевидно, это следствие происходящих в ходе деструкции межмолекулярных сшивок ионами двухвалентных металлов, которые невозможны в случае одновалентных металлов.

В результате проведенных исследований были определены интенсивность и температурные пределы деструкции Н-ПАМС и её солей в интервале 20-500°C и установлена их высокая термостабильность, которая усиливается в последовательности Н-ПАМС < К-ПАМС (Li-ПАМС) < Na-ПАМС < Mg-ПАМС < Ca-ПАМС < Ba-ПАМС

Флокулирующие свойства полимеров

Исследования проводили на суспензиях каолина, которые используются в качестве модельных дисперсных систем для оценки флокулирующей способности водорастворимых полимеров, поскольку характеризуются однородностью частиц по размеру и обеспечивают получение стабильных и хорошо воспроизводимых результатов. В условиях эксперимента оценку вклада отдельных факторов в флокулирующий эффект полимеров проводили в условиях, исключающих осложняющее влияние других факторов.

Определение влияния на флокуляцию природы катиона у солей Н-ПАМС проводили при одинаковой степени полимеризации полимеров, поскольку Li-, Na- и К-ПАМС получали нейтрализацией Н-ПАМС одного и того же образца соответствующими гидроксидами щелочных металлов. Анализ данных рис.6, проведенный при $C_n = \text{const}$, свидетельствует об увеличении флокулирующего эффекта (D) в ряду К-ПАМС < Na-ПАМС < Li-ПАМС. С уменьшением радиуса гидратированных ионов в ряду $Li^+ > Na^+ > K^+$ возрастает степень их связывания полисульфонат-анионами. По этой причине в ряду К-ПАМС < Na-ПАМС < Li-ПАМС усиливались электростатические отталкивания фиксированных зарядов полиионов, что увеличивало среднеквадратичные размеры макромолекул и приводило к увеличению D.

Отмечено повышение флокулирующей способности с увеличением концентрации полимеров в растворе, что обусловлено увеличением концентрации полимерных мостиков, образующихся при одновременной адсорбции макромолекулы на поверхности двух или большего числа частиц каолина. В результате отмеченного образовывались крупные агрегаты из частиц каолина и макромолекул и ускорялось их осаждение (рис.7).

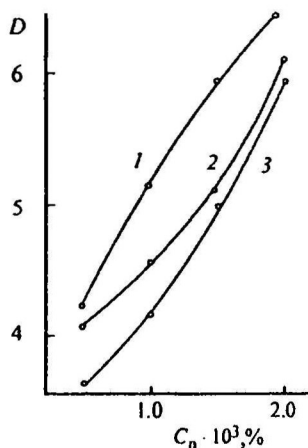


Рис. 6. Зависимость показателя флокуляции D от C_n .

1 - Li-ПАМС, 2 - Na-ПАМС, 3 - K-ПАМС.

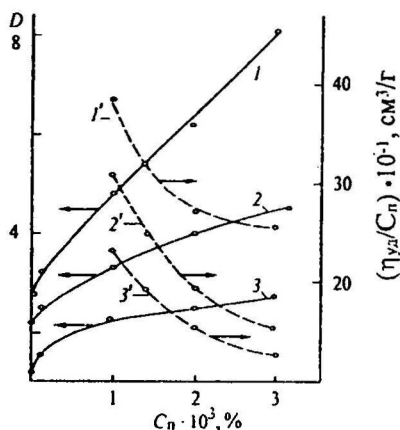


Рис. 7. Зависимость показателя флокуляции D (1 - 3) и приведенной вязкости η_{sp}/C_n (1', 2') от C_n . 1, 1' - Na-ПАМС, 2, 2' - ГПАА, 3, 3' - ПАА. η_{sp}/C_n измерена в воде при 25°C.

Данные рис.7 позволяют также отметить уменьшение флокулирующего эффекта в ряду Na-ПАМС > ГПАА > ПАА (переход от кривой 1 к кривой 3). Это обусловлено уменьшением эффективных размеров макромолекул $(r^2)^{1/2}$ в водных растворах, что подтверждалось вязкостными данными. Это способствовало охвату полимерными мостиками меньшего числа частиц каолина и уменьшало D . По сравнению с Na-ПАМС и ГПАА макромолекулы ПАА не имеют ионогенных звеньев, характеризуются более плотными клубками макромолекул и поэтому имеют более низкие значения η_{sp}/C_n (кривая 3').

Как известно, сильные полиэлектролиты, которыми являются Н-ПАМС и её соли, в водных растворах полностью ионизованы в широкой области pH, однако с увеличением pH уменьшается степень связывания противоионов полисульфонат-анионами в последовательности $H^+ > Na^+$. Поэтому с ростом степени нейтрализации Н-ПАМС усиливались

электростатические отталкивания зарядов полииона. Это увеличивало $(r^2)^{1/2}$ и флокулирующую способность полимеров с ростом pH.

Увеличение концентрации низкомолекулярных солей (C_s) существенно уменьшало значения D . Добавление NaCl и CaCl₂ вызывало экранирование фиксированных зарядов полиионов, уменьшало их взаимное отталкивание и уменьшало $(r^2)^{1/2}$, что фиксировалось по изменению η_{sp}/C_p (рис.8, кривые 3,4). Это являлось основной причиной характера зависимости $D = f([C_s])$, наблюдаемого на рис.8.

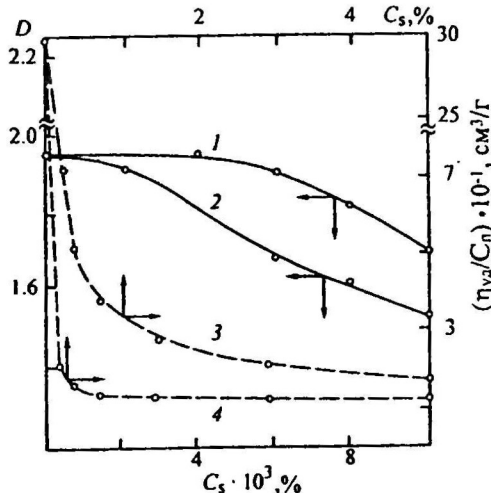


Рис. 8. Зависимость показателя флокуляции D (1,2) и η_{sp}/C_p (3,4) для Na-ПАМС от концентрации солей (C_s) NaCl (2,3) и CaCl₂ (1,4). η_{sp}/C_p измерена в воде ($C_p = 0,5\%$) при 25 °C

Увеличение D при переходе от NaCl к CaCl₂ при $C_s = \text{const}$ (переход от кривой 2 к кривой 1) является следствием уменьшения агрегативной устойчивости суспензии в результате образования мостиков типа “каолин - макромолекула - Ca - макромолекула - каолин”, которое превалировало над ослаблением флокуляции в результате небольшого поджатия макромолекулярных клубков (переход от кривой 3 к кривой 4).

Полученные данные могут использоваться для оптимизации применения исследованных полимеров в качестве флокулянтов. Эта информация полезна и при использовании Н-ПАМС и её солей в других назначениях, поскольку многие прикладные свойства водорастворимых полиэлектролитов хорошо коррелируют с флокулирующими.

ВЫВОДЫ

1. Определены механизм и общие закономерности радикальной полимеризации Н-АМС и её одно- и двухвалентных солей в воде и водно-солевых растворах и обратных эмульсиях с учётом специфических особенностей состояния ионогенных групп мономеров и полимеров в исследуемых средах. Установлено отличие кинетических параметров полимеризации от классических систем по причине неизоионности условий синтеза в водных растворах и дополнительного влияния гетерофазности в эмульсиях. Выявлена возможность осуществления управляемого синтеза сильных полиэлектролитов при варьировании параметров реакционной системы.

2. Исследована кинетика гомогенной радикальной полимеризации Н-АМС, К-АМС и Na-АМС в водных растворах и показано увеличение v_0 с ростом концентрации мономеров, добавки KCL (NaCl), инициатора и температуры. В интервале pH 3-11 значения v_0 для Н-АМС мало зависят от pH. Значения \bar{M}_n возрастают с повышением концентрации мономера и с уменьшением концентрации инициатора. Найдено, что с ростом μ (в области малых μ) отношение $k_p / k_o^{1/2}$ увеличивается вследствие увеличения k_p и не меняется в области больших μ . Это следствие уменьшения электростатических взаимодействий в системе, стабилизации конформационного состояния и реакционной способности макрорадикалов. Величина эффективной энергии активации полимеризации К-АМС не зависит от μ .

3. На основании исследования полимеризации Н-АМС и её одно- и двухвалентных солей установлено, что в области малых μ значения v_0 , порядка реакции по мономеру и \bar{M}_n возрастают с увеличением концентрации мономера и в ряду $H^+ < Li^+ < Na^+ < K^+$ (в воде и в эмульсиях) и $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+}$ (в воде). Увеличение v_0 с ростом радиуса катионов у солей Н-АМС обусловлено увеличением отношения $k_p / k_o^{1/2}$ вследствие увеличения k_p . Это следствие изменения электростатических взаимодействий в системе в результате увеличения степени связывания катионов полисульфанатанионами в ряду $H^+ < Li^+ < Na^+ < K^+$ и $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+}$. Увеличение μ повышает v_0 и ослабляет влияние на v_0 природы катиона у солей Н-АМС вследствие нивелирования электростатических взаимодействий в системе и стабилизации реакционной способности ионогенного мономера.

4. Выявлены кинетические закономерности полимеризации Na-АМС в обратных эмульсиях в присутствии эмульгатора сорбитана С и водорастворимой иницирующей системы ПК-ДН. На основании исследования коллоидных свойств и дисперсионного анализа исходной эмульсии и образующегося латекса установлено протекание

полимеризации в водной фазе и поэтому в кинетическом отношении полимеризация в обратных эмульсиях подобна растворной полимеризации, но осложняется влиянием эмульгатора и гетерофазности. Отмечено, что ζ_0 и \bar{M}_n симбатно и экстремально изменяются с ростом концентрации эмульгатора, повышаются с увеличением концентрации мономера и температуры, а также антибатно изменяются с ростом концентрации инициатора.

5. Оценены термические свойства Н-ПАМС и её солей и показана их высокая термостабильность, которая возрастает в ряду Н-ПАМС < К-ПАМС (Li-ПАМС) < Na-ПАМС < Mg-ПАМС < Ca-ПАМС < Ba-ПАМС.

6. В результате кинетических исследований седиментации суспензии каолина подтверждена высокая флокулирующая способность Н-ПАМС и её солей, которая усиливается с увеличением концентрации, \bar{M}_n и размеров макромолекул полимеров в растворе, значений рН среды и в ряду Li-ПАМС > Na-ПАМС > К-ПАМС, а также при уменьшении концентрации солей (NaCl, CaCl₂) и при переходе от NaCl к CaCl₂.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Куренков В.Ф., Сафин А.Г., Черняева Е.Э., Янушкевич Е.А. Инверсионная эмульсионная полимеризация натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты // Высокомогл. соединения. – 1999. – Т.41А. – №3. – С. 405-410.
2. Куренков В.Ф., Сафин А.Г. Роль ионной силы при радикальной полимеризации натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в водных растворах // ЖПХ. – 1997. – Т.70. – №12. – С. 2030 – 2034.
3. Куренков В.Ф., Сафин А.Г. Эффект ионной силы при радикальной полимеризации калиевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в водных растворах // Высокомогл. соединения. – 1997. – Т.39А. – №11. – С. 1749-1754.
4. Куренков В.Ф., Сафин А.Г. Влияние катионов лития, натрия и калия на радикальную полимеризацию солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в водных растворах // ЖПХ. – 1998. – Т.71. – №1. – С. 136 – 140.
5. Куренков В.Ф., Сафин А.Г., Мерканина О.Н. Флокуляция суспензий каолина водорастворимыми полимерами 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты и её солей // ЖПХ. – 1998. – Т.71. – №9. – С. 1015 – 1018.
6. Куренков В.Ф., Сафин А.Г. Термическая деструкция поли- 2-акриламидо-2- метилпропансульфокислоты и её одновалентных и двухвалентных солей // ЖПХ. – 1998. – Т.71. – №11. – С. 1927 – 1929.
7. Куренков В.Ф., Сафин А.Г., Янушкевич Е.А., Черняева Е.Э. Кинетика радикальной полимеризации 2-акриламидо-2-

- метилпропансульфоокислоты и её солей в обратных эмульсиях // ЖПХ. – 1999. – Т.72. – №2. – С. 271 – 275.
8. Куренков В.Ф., Сафин А.Г., Алмазова Е.И. Радикальная полимеризация бариевой, кальциевой и магниевой солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфоокислоты в водных растворах // ЖПХ. – 1998. – Т.71. – №10. – С. 1704 – 1708.
 9. Радикальная полимеризация одновалентных солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфоокислоты в водных растворах / Сафин А.Г., Алмазова Е.И., Куренков В.Ф. // Научная сессия, посвященная памяти профессора И.М.Шермергорна. Тез. Докл.–г.Казань 1997.–с. 72.
 10. Влияние ионной силы на радикальную полимеризацию 2-акриламидо-2- метилпропансульфоната натрия в водных растворах / Белова Л.И., Сафин А.Г., Баширова Е.В., Куренков В.Ф. // Материалы XXX студенческой научной конференции. Тез. докл. – г.Чебоксары – 1996. – с. 85.
 11. Влияние катионов лития, натрия и калия на радикальную полимеризацию солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфоокислоты в водных растворах / Сафин А.Г., Антонова М.В., Куренков В.Ф. // Материалы XXXI студенческой научной конференции. Тез. докл. – г.Чебоксары – 1997. – с. 110-111.
 12. Влияние ионной силы на радикальную полимеризацию 2-акриламидо-2- метилпропансульфоната натрия в водных растворах / Белова Л.И., Баширова Е.В., Куренков В.Ф., Сафин А.Г. //Восьмая международная конференция молодых ученых. «Синтез и исследования свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». Тез докл.–г.Казань–1996.–с. 17.
 13. Радикальная полимеризация 2-акриламидо- 2-метилпропансульфоокислоты и её солей в различных средах / Куренков В.Ф., Сафин А.Г. // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез. докл. – г.Москва – 1998. – с. 364.
 14. Флоккуляция свойства поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоокислоты и её солей / Меркантина О.Н., Сафин А.Г., Черняева Е.Э., Куренков В.Ф. // Девятая международная конференция молодых ученых. Тез. докл.–г.Казань–1998.–с. 83-84.
 15. Инверсионная эмульсионная полимеризация натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфоокислоты / Сафин А.Г., Янушкевич Е.А., Черняева Е.Э., Куренков В.Ф. // Девятая международная конференция молодых ученых. Тез. докл. – г.Казань – 1998. – с. 40-41.

Соискатель



А.Г. Сафин

Заказ 145

Тираж 80 экз

Офсетная лаборатория Казанского государственного
технологического университета
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68.

200